

気相法による酢酸繊維素の製造研究 (第6報)

直接紡糸のための熟成浴の安定化

木戸 猪一郎*・鈴木 公宏**

Studies on the Vapour Phase Acetylation of Cellulose. (VI)

Stabilization of the ripening dope for its direct spinning.

Ichiro KIDO , Kimihiro SUZUKI

Cellulose triacetate, which is made by the vapour phase method using ZnCl_2 catalyser, may be dissolved in acetic acid containing ZnCl_2 and directly spun after or without dope-ripening. In this experiment, a market secondary acetate was dissolved into dope solutions and the changes of the degree of acetylation or polymerisation during its ripening at constant temperatures were measured using 3 stabilizers.

It was found that :

- 1) the concentration of acetic acid should be more than 90 %,
- 2) the ripening temperature should be less than 35°C ,
- 3) as a stabilizer, Ca-acetate or Zn-acetate of 1/8 equivalent against ZnCl_2 might successfully be used.

緒

言

ZnCl_2 を触媒として気相法でつくつた第一次アセテートは、 ZnCl_2 及水を含む酢酸に溶解して熟成鹼化し¹⁾、適当な酢化度になつたときこの浴を直接紡糸することが考えられる。これは H_2SO_4 を触媒とした場合に比べて、 ZnCl_2 の場合はアセテートの安定化が容易であるためである。然し ZnCl_2 の存在において熟成浴中のアセテートは時間と共に酢化度及重合度の低下を来すから、適当な安定剤を加えてこの変化を中止せしめなければならない。本報においては 2, 3 の安定剤による効果を検討した結果につき報告する。

なお本実験には徳山一郎君が昭和30年度卒業研究として協力した。

実 験 及 結 果

アセテートフレークは便宜上市販の酢化度 55.6 %、重合度 207 のものを使用し、これを ZnCl_2 、安定剤、及水を含む酢酸にドープ濃度 10 % に溶解する。そして熟成温度 35° 及 45° において一定時間毎に試料を取り出し、水で沈澱し、煮沸安定化後乾燥して、酢化度及重合度を測定する。安定剤としては酢酸カルシウム、酢酸亜鉛、酢酸ソーダの3種類を用い、使用量は ZnCl_2 に対する当量数で表わす。酢化度はアルカリ鹼化法により、又重合度はメタクレゾールの約 5 g/l の濃度につき次式によつて求める。

* 福井大学助教授 ** 教務員

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + 0.23 \eta_{sp}} = K_m P$$

但し、 $K_m = 6.3 \times 10^{-4}$ (第一次アセテート)
 $= 8.7 \times 10^{-4}$ (第二次アセテート)

実験はドーブの酢酸濃度が90%、80%、70%の3種類の場合に大別される。このドーブ中においては $ZnCl_2$ の接触作用によるアセテートの鹼化及解重合が進行するが、その酢化度の変化は第1表の如くである。

第1表 熟成中の酢化度の変化

酢酸濃度	$ZnCl_2$ 濃度	熟成温度	安定剤	熟成日数 (酢化度の変化)				
				0	1	2	4	6
90%	5%	45°	なし	55.6	54.4	53.5	51.2	50.1
"	10%	35°	"	55.6	54.7	54.4	53.7	52.0
80%	"	35°	"	55.6	53.8	53.2	50.2	49.6
70%	"	45°	"	55.6	52.7	50.1	45.2	40.7
"	"	35°	"	55.6	53.8	52.8	50.6	48.6

第1表により、勿論温度も影響するがドーブ中の水の濃度が増すとアセテートの分解が著しくなる。

それで $ZnCl_2$ に対する安定剤として、 $Ca(AcO)_2$ 、 $Zn(AcO)_2$ 、 $NaAcO$ を種々の当量加えた場合の酢化度及重合度の変化は第2表の如くである。

第2表 安定剤を加えた熟成中の酢化度・重合度の変化

酢酸濃度	$ZnCl_2$ 濃度	熟成温度	安定剤	熟成日数 (酢化度及重合度の変化)				
				0	1	2	4	6
90%	5%	45°	なし	55.6	54.4	53.5	51.2	50.1
"	"	"	1/8 $Zn(AcO)_2$	55.6	55.6	55.2	54.1	53.8
"	"	"	1/16 "	55.6	55.2	54.2	53.6	52.8
"	"	"	1/60 "	55.6	54.4	54.2	52.5	50.8
"	"	"	1/8 $Ca(AcO)_2$	55.6	55.0	54.9	54.0	53.8
"	"	"	1/16 "	55.6	55.0	54.7	54.4	52.6
"	"	"	1/60 "	55.6	54.6	54.2	52.8	51.8
"	10%	"	なし	207	—	188	180	182
"	"	"	1/8 $Ca(AcO)_2$	55.6	54.9	54.7	53.9	53.3
"	"	"		207	—	202	202	203
"	"	"	1/32 "	207	—	198	199	197
"	"	"	1/8 $Zn(AcO)_2$	55.6	54.9	54.6	53.6	53.3
"	"	"		207	—	203	202	203
"	"	"	1/8 $NaAcO$	55.6	54.8	54.6	53.5	53.1
"	"	"		207	—	201	204	203
"	"	"	1/4 $Ca(AcO)_2$	55.6	55.0	54.8	53.7	53.2
"	5%	35°	1/8 "	55.6	—	—	—	54.8
"	10%	"	なし	55.6	54.7	54.4	53.7	52.0
"	"	"		207	—	193	187	186
"	"	"	1/8 $Ca(AcO)_2$	55.6	55.7	55.1	54.9	54.8
"	"	"		207	—	204	205	205

"	"	"	1/32 "	207	—	200	198	200
"	15%	"	1/8 "	55.6	—	—	—	54.8
80%	10%	45°	1/8 $\text{Ca}(\text{AcO})_2$	55.6	54.8	54.6	53.3	53.0
"	"	"	1/8 $\text{Zn}(\text{AcO})_2$	55.6	54.9	54.5	52.8	52.0
"	"	"	1/8 NaAcO	55.6	53.9	53.8	51.4	51.1
"	"	35°	なし	55.6	53.8	53.2	50.2	49.6
"	"	"	1/8 $\text{Ca}(\text{AcO})_2$	55.6	54.8	54.1	54.2	53.3
"	"	"	1/4 "	55.6	54.6	54.2	54.4	54.3
"	5%	"	1/8 "	55.6	—	—	—	53.6
"	15%	"	" "	55.6	—	—	—	53.5
70%	10%	45°	なし	55.6	52.7	50.1	45.2	40.7
"	"	"	1/8 $\text{Ca}(\text{AcO})_2$	55.6	54.0	52.9	51.8	50.0
				207	—	204	202	204
"	"	"	1/8 $\text{Zn}(\text{AcO})_2$	55.6	53.8	52.8	51.3	49.3
				207	—	201	206	201
"	"	"	1/8 NaAcO	55.6	53.6	52.4	50.6	48.2
				207	—	202	202	203
"	"	35°	なし	55.6	53.8	52.8	50.6	48.6
"	"	"	1/8 $\text{Ca}(\text{AcO})_2$	55.6	54.9	54.7	53.9	52.6
"	"	"	1/3 "	55.6	54.6	54.7	53.9	54.0

第2表により次のことが分る。

- 1) 何れの安定剤も ZnCl_2 に対して 1/8 当量で重合度に対する安定化作用はあるが、鹼化に対しては無効である。これはドーブ中に水が存在する限りやむを得ないことと思われる。
- 2) ドーブ中の水の濃度が 増すにつれて 各種安定剤の間に差が現われ、安定化効果は $\text{Ca}(\text{AcO})_2 > \text{Zn}(\text{AcO})_2 > \text{NaAcO}$ の順になる。
- 3) ドーブ中の酢酸濃度が 90 % 以上、温度が 35° 以下であれば安定化は比較的容易である。

総

括

ZnCl_2 を触媒として気相酢化法により 作製した第一次アセテートは、その儘 ZnCl_2 を含む酢酸に溶解してドーブとなし、熟成鹼化を行わないか又は行つてから直接湿式紡糸できる可能性がある。

本報においては ZnCl_2 と水とを含む酢酸に市販の 第二次アセテートを溶解してドーブをつくり、そのドーブの熟成に対する 安定性を測り、 ZnCl_2 に対して種々の当量の安定剤を加えたときのドーブの安定性を比較して、ドーブ中の酢酸濃度は 90 % 以上、熟成温度は 35° 以下、安定剤として酢酸カルシウム又は酢酸亜鉛を塩化亜鉛の 1/8 当量使用すればよいことを認めた。

文 献

- 1) 木戸・鈴木・岡本・左藤 福井大学工学部研究報告 3, No.1, 81.

(受理年月日 昭和33年11月30日)